

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-327144

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08L 65/00
H01L 21/027
// C08G 61/08

(21)Application number : 10-132290

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1998

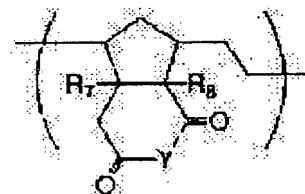
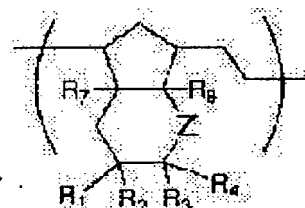
(72)Inventor : KAWABE YASUMASA
SATO KENICHIRO
AOSO TOSHIKI

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photosensitive composition having a high sensitivity to an ArF eximer laser beam and a sufficient dry etching resistance by containing resin containing a polymer including a specified structure as a structure unit and optical acid generating agent.

SOLUTION: This composition contains a compound generating acid when being irradiated with an active optical beam or radiation, and resin having a divalent multi-ring fat ring type unit in the principal chain in its polymer. In the formulae, R1-R4 are independently hydrogen atom, halogen atom, group dissolved by the action of acid, or $-Z-COOR_5$, respectively, and R5 is hydrogen atom or alkyl group, Z is single bond, or $-CH_2-$ group, R7, R8 are independently hydrogen atom or methyl group, respectively, Y is oxygen atom, sulfur atom or $-N(R_6)-$ group, R6 is hydrogen atom, alkyl group, group dissolved with the action of acid, or $-X-COOR_5$ group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 3 2 7 1 4 4

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 1 月 2 6 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/039	601		G03F 7/039	601
C08L 65/00			C08L 65/00	
H01L 21/027			C08G 61/08	
// C08G 61/08			H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 1 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 1 3 2 2 9 0
(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 5 月 1 4 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 2 0 1
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
(72) 発明者 河辺 保雅
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富
士写真フイルム株式会社内
(72) 発明者 佐藤 健一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富
士写真フイルム株式会社内
(72) 発明者 青合 利明
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富
士写真フイルム株式会社内
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

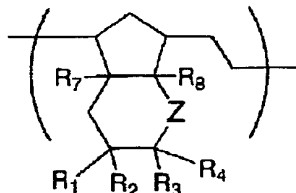
【課題】 深紫外線、特に A r F エキシマレーザー光に
対して高い感度を有し、解像力、レジストプロファイル
が優れるとともに、十分なドライエッチング耐性を備
え、かつ、基板からの剥離が起こらないレジストパター
ンを形成し得る、優れたポジ型感光性組成物を提供する
こと。

【解決手段】 活性光線または放射線の照射により酸を
発生する化合物、及び特定の構造の 2 価の多環型の脂環
式単位を重合体の主鎖に有する樹脂を含有するポジ型感
光性組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(B) 下記一般式(I)又は一般式(II)で表される2価の多環型の脂環式単位を



一般式(I)

上記一般式(I)又は一般式(II)において、
R₁～R₈は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、環状アルキル基あるいはアルコキシ基、酸の作用により分解する基、または-Z-COOR_iを表す。またR₁～R₈のうち少なくとも2つが結合して、-Z-C(=O)-Y-C(=O)-で表されるような2価の結合基を形成して環を形成してもよい。R_iは水素原子又はアルキル基を表し、Zは単結合、あるいは-CH₂-基を表す。R₇、R₈は各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。また、Yは酸素原子、硫黄原子又は-N(R_i)-基を表し、R_iは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、酸の作用により分解する基、または-Z-COOR_i基を表す。

【請求項2】 前記樹脂が酸の作用により分解する基を有することを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性組成物。

【請求項3】 さらに酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する、分子量が1000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性組成物。

【請求項4】 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性組成物に関し、更に詳しくは遠紫外線、X線、電子線等の短波長の光エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性組成物に関するものであり、特にArFエキシマレーザを用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性組成物に関する。

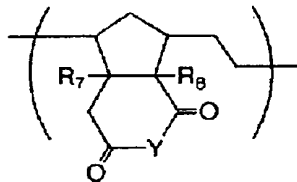
【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、

2

重合体の主鎖に有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



一般式(II)

さらに微細化が進んでいる。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで、高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザ(248nm)が露光光源として実用化され、更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザ(193nm)、F₂エキシマレーザ(157nm)、X線、電子線の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトリソ材料-LSIに向けた微細加工」、ぶんしん出版、1988年)。

【0003】特にArFエキシマレーザが次世代の露光技術として位置づけられ、ArFエキシマレーザ露光用の高感度、高解像力、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。従来のi線及びKrFエキシマレーザ露光用のレジスト材料としては、高いドライエッチング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えば、ノボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増幅型レジストが知られている。しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香環は、ArFエキシマレーザ光の波長域でほとんど光を通さないために、レジスト膜の底部にまで露光することが困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得られなかった。

【0004】レジストの透明性の問題点の解決策の一つとして、芳香環を全く含まない脂肪族ポリマー、例えば、ポリメチルメタクリレートを用いればよいことが知られている(J. Vac. Sci. Technol., B9, 3357(1991))。しかしながら、このようなポリマーは、十分なドライエッチング耐性が望めないことから実用できない。このように、ArFエキシマレーザ露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性の向上と高いドライエッチング

耐性を両立させることが最大の課題とされている。そこで、芳香環の代わりに脂環式炭化水素基を含有するレジストが芳香族基と同様の耐ドライエッチング耐性を示し、且つ 193 nm の吸収が小さいことが、Proc. SPIE, 1672, 66 (1992) で報告され、近年、同ポリマーの利用が精力的に研究されるようになった。

【0005】元来、脂環式炭化水素基を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば特開昭60-195542号、特開平1-217453号、特開平2-59751号ではノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が種々開示されている。さらに、特開平5-80515号ではノルボルネンと酸分解基で保護されたアクリル酸系エステルの共重合体が開示され、特開平4-39665号、特開平5-265212号、特開平5-80515、特開平7-234511号では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-252324号、特開平9-221526号では、有橋環式炭化水素基を有する炭素数7～12の脂肪族環式炭化水素基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{1,4}〕デカンジメチレン基、トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{1,4}〕デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンジイル基が開示され、特開平7-199467号にはトリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、ノルボニル基、シクロヘキシル基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。

【0006】さらに、特開平9-325498号には、シクロヘキサン及びイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体が開示され、さらに、特開平9-230595号、特開平9-244247号、特開平10-10739号、W097/33198、EP794458、EP789278号には、ジシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された重合体が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230597号にはテルペノイド骨格の内、メンチル基またはメンチル誘導体基を有する化合物が好ましいことが開示されている。しかしながら、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるために、従来、レジストの現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下TMAH)水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。

【0007】このようなレジストの疎水化に対応するため、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶剤を混ぜるなどの検討がなされ、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジスト自体の改良というアプローチでは、親水性基の導入により疎水的な脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。一般的には、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量を脂環式炭化水素

基を有する単量体と共重合させるという対応を取ってきたが、カルボン酸の導入とともに基板密着性が向上する方向にはあるものの、ドライエッチング耐性が劣化し、さらに、レジストの膜べりが顕著になったりするなどの問題が多く、上記課題の解決には至っていない。更に、特開平7-234511号においては、HEMAやアクリロニトリルの様なカルボン酸基の代わりに水酸基やシアノ基を分子内に有する単量を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させることにより、現像性解決を試みているが、結果は解決を見ずに全く不十分に終わっている。

【0008】また最近では、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 9, 509 (1996) や J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, 545 (1997) に記載されているようにメバロニックラクトン等のラクトン構造に着目した基板密着性改善が検討されている。しかし、現像性確保のためプロセスの煩雑化となるオーバーコート層を必要とするなど現像性が不十分であり、さらに基板密着性の面でも不十分である。また、特開平8-289626号では分子内にカルボン酸基と脂環式炭化水素部位を同時に有する単量の検討がなされており、ドライエッチング耐性と現像性、基板密着性の改良が図られたが、極端に現像液溶解性が高いことに由来した基板密着性と標準現像液適性の欠落などの課題に突きあたっている。

【0009】さらに、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, 561 (1997) に記載されているようなアルコール性水酸基を有する脂環式炭化水素単量体を共重合させることによる改良が図られているもののまだ満足のいくレベルには達していない。ノルボルネンポリマー主鎖に基板密着性付与の観点から水酸基を導入した報告(J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, 529 (1997), J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, 521 (1997)) がなされたが現像性、基板密着性とも満足のいく結果は得られなかった。これらの基本的なレジスト性能とは別に、脂環式環状構造を主鎖に有する樹脂をレジストに用いた場合、膜厚依存性が悪化する場合があった。膜厚依存性とは、ある特定の膜厚で解像力が大きく劣化したり、また、レジストパターンの形状が悪化することをいう。このように、ArFエキシマレーザー光の深紫外線に対して高い透明性を有するとともに、高いドライエッチング耐性を備え、アルカリ現像液に対して均一に溶解し、且つ基板との密着性に優れ、しかも膜厚依存性の良好な感光性組成物は未だ得られていなかった。

【0010】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる問題点を鑑みてなされたものであり、深紫外線、特にArFエキシマレーザー光に対して高い感度を有し、解像力、レジストプロファイルが優れるとともに、十分なドライエッチング耐性を備え、かつ、基板からの剥離が起こらないレジストパターンを形成し得る、優れたボジ型感光性組成物を提供することにある。

10

20

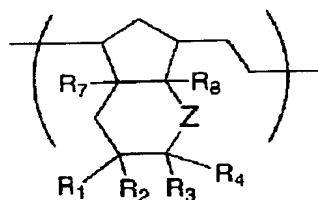
30

40

50

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意研究した結果、特定の構造を構造単位として含む重合体を含有する樹脂と光酸発生剤の組み合わせによって目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、本発明は、下記構成によって達成される。



一般式 (I)

【0013】(上記一般式 (I) 又は一般式 (II) において、 $R_1 \sim R_8$ は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、環状アルキル基あるいはアルコキシ基、酸の作用により分解する基、または $-Z-COOR$ を表す。また $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも2つが結合して、 $-Z-C(=O)-Y-C(=O)-$ で表されるような2価の結合基を形成して環を形成してもよい。 R_9 は水素原子又はアルキル基を表し、 Z は単結合、あるいは $-CH_2-$ 基を表す。 R_7 、 R_8 は各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。また、 Y は酸素原子、硫黄原子又は $-N(R_9)-$ 基を表し、 R_9 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、酸の作用により分解する基、または $-Z-COOR$ 基を表す。

(2) 前記樹脂が酸の作用により分解する基を有することを特徴とする前項 (1) 記載のポジ型感光性組成物。

(3) さらに酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する、分子量が1000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことを特徴とする前項 (1) 記載のポジ型感光性組成物。

(4) 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする前項 (1) ~ (3) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

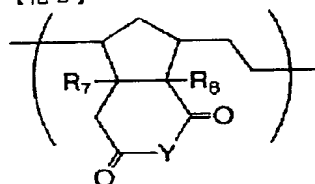
【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。まず、本発明の一方の構成成分 (B) の樹脂について説明する。上記一般式 (I) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_7 、 R_8 における酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)としては $-(CH_2)_n-$ 、 $-COOR^a$ 基もしくは $-(CH_2)_n-$ 、 $-OCO R^b$ 基が挙げられる。ここで R^a は、炭素数2~20個の炭化水素基を表し、その炭化水素基としては、 t -ブチル基、ノルボルニル基、シクロデカニル基等が挙げられる。 R^b としては、テトラヒドロフランニル基、テトラ

(1) (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (B) 下記一般式 (I) 又は一般式 (II) で表される2価の多環型の脂環式単位を重合体の主鎖に有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0012】

【化2】



一般式 (II)

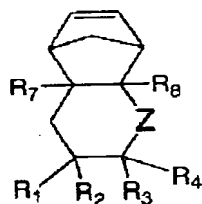
ヒドロピラニル基、エトキシエチル基、イソプロピルエチル基等のアルコキシエチル基、ラクトン基、又はシクロヘキシロキシエチル基を表す。 n は0又は1を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基である。

【0015】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 における環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。 R_7 、 R_8 、 R_9 におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

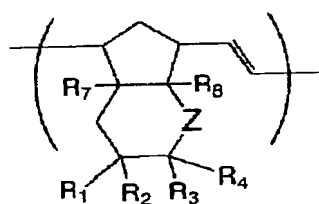
【0016】上記アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基等を、そして、アシルオキシ基としては、アセトキシ基をそれぞれ挙げることができる。 R_9 、 R_9 におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基である。 Y としては、酸素原子が好ましい。

【0017】本発明における樹脂は、下記一般式 (II) 又は (IV) で表されるノルボルネン誘導体、ノルボ

ルナジエン誘導体、および環状オレフィン類を開環重合し、下記一般式(V)又は(VI)で表される重合体を、その後、この重合体を水素化することによって得られる。また、酸無水物誘導体の場合は、開環重合、水素化した後、必要に応じてアルカリ化合物で処理して得るアルカ



一般式 (III)



一般式 (V)

【0019】(一般式(III)~(VI)における、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_7 、 R_8 、 Z 、 Y は、前記一般式(I)、(II)の定義に同じ。)

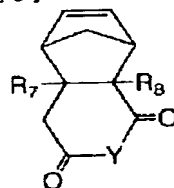
本発明において、出発物質として使用される一般式(III)又は(IV)で表される単体は、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン等のジエン類とカルボキシル基を含有するビニル系化合物、カルボン酸無水物基を含有するビニル系化合物、N-置換、もしくは未置換の環状イミド系化合物等をDiels-Alder反応させることで合成できる(H.L.Holmes 著, Organic Reactions, Vol. 4, p60~173(1948))。

【0020】カルボキシル基を含有するビニル系化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物が挙げられ、具体的には、例えば炭素数が1~8のアルキルアクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、アクリル酸トリシクロデカニル、アクリル酸トリシクロデシル、メタクリル酸テトラヒドロピラニル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタク

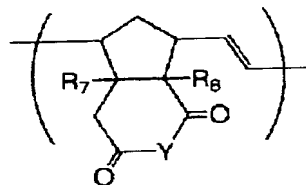
リ処理物を酸で変性することにより酸無水物を開環しても良く、この開環した酸無水物をさらに変性しても良い。

【0018】

【化3】



一般式 (IV)



一般式 (VI)

リル酸メトキシプロピル、メタクリル酸シクロヘキシルエチル、メタクリル酸アダマンチルオキシエトキシエチル、メタクリル酸アダマンチルカルボニルオキシエトキシエチル、メタクリル酸1-パラメンチル、メタクリル酸3-オキソシクロヘキシル、メタクリル酸メンチル、クロトン酸メチルなどが挙げられる。

【0021】カルボン酸無水物基を含有するビニル系化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水 α -メチルグルタコン酸等が挙げられる。N-置換、もしくは未置換のイミド系化合物の例としては、N-置換フタルイミド等が挙げられるが、前記シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン等のジエン類とカルボン酸無水物基を含有するビニル系化合物をDiels-Alder反応させた後に、1級アミン系化合物を反応させてアミド酸を得、このイミド化によっても容易に得られる。

【0022】一般式(III)又は(IV)で表されるノルボルネン誘導体、ノルボルナジエン誘導体、および環状オレフィン類の開環(共)重合は、メタセシス触媒の存在下、有機溶媒中、あるいは非有機溶媒中で開環重合することによって得られる。開環(共)重合は例えば、W. L. Truettら; J. Am. Chem. Soc., 82, 2337(1960)やA. Pacrea u; Macromol. Chem., 188, 2585(1987)および特開昭51-31800号、特開平1-197460号、特開平2-42094号等に記載の合成方法により容易に重合できる。ここで用いられるメタセシス触媒とは、例えば高分子学会編: 高分子の合成と反応(I), 共立出版p375-381(1992年)や特開昭49-77999号に記載の化合物、具体的にはタングステン及び/ま

たはモリブデン系などの遷移金属のハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物またはこれらと第三成分とからなる触媒系が用いられる。

【0023】上記タングステンおよびモリブデン化合物の具体例としては、五塩化モリブデン、六塩化タングステンおよびタングステンオキシテトラクロライドが挙げられ、有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノブトキシドおよびトリエチルアルミニウム-水（モル比1:0:5）が挙げられる。

【0024】開環重合を行なうにあたり、上記タングステンまたはモリブデンの化合物1モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は0.5モル以上が好ましい。重合活性等を向上させる目的で用いられる第三成分の触媒としては、水、過酸化水素、酸素含有有機化合物、チッソ含有有機化合物、ハロゲン含有有機化合物、リン含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、金属含有有機化合物が挙げられ、タングステンまたはモリブデン化合物1モルに対して5モル以下の割合で併用される。単量体に対する触媒の使用割合は、それらの種類にもよるが通常、単量体100モルに対して0.1~20モルの割合で使用される。

【0025】開環（共）重合における重合温度は-40℃~+150℃が好ましく、不活性ガス雰囲気中で行うのが望ましい。使用される溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンのような脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロ

ベンゼンのようなハロゲン化炭化水素ならびにジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランの様なエーテル系化合物が挙げられる。

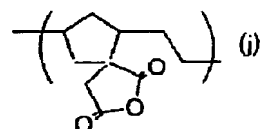
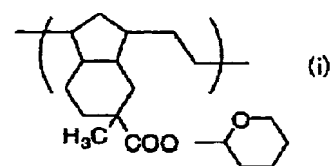
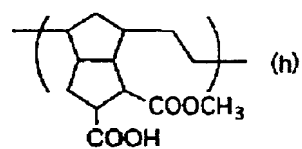
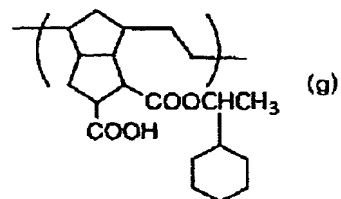
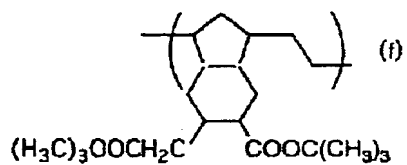
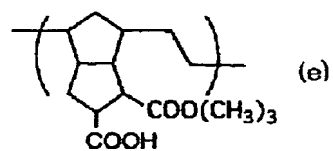
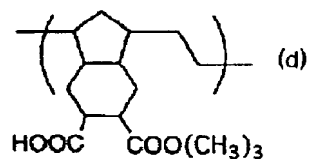
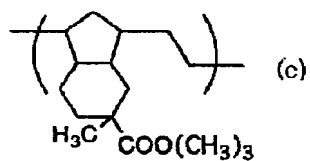
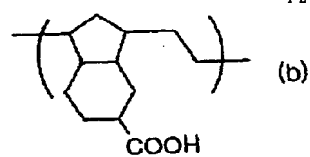
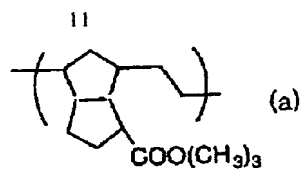
【0026】このような開環（共）重合により得られた前記一般式（V）又は（VI）で表される樹脂を水素化反応により、本発明に用いられる樹脂が得られる。水素化反応において用いられる触媒は通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられているものを使用することができる。例えば、不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属触媒をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウムなどのロジウム触媒を挙げることができる。

【0027】これらの触媒のうち、不均一触媒を用いるほうが反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる重合体が着色しないので好都合である。水素添加反応は、常圧~300気圧、好ましくは3~200気圧の水素ガス雰囲気下において、温度が0~200℃、好ましくは20~180℃の範囲で行うことができる。水素添加率は通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。水素添加率が50%未満の場合には、レジストの熱安定性や経時安定性を悪化させるので好ましくない。

【0028】以下において、上記のようにして得られる本発明に用いられる（共）重合体の繰返し単位の例として、下記（a）~（p）を挙げるが、本発明はこれらの例により制限されるものではない。

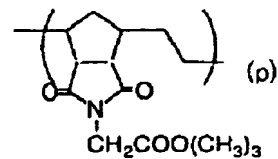
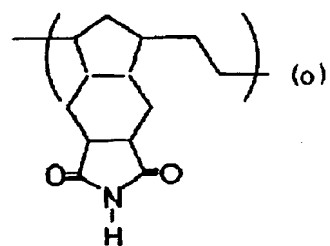
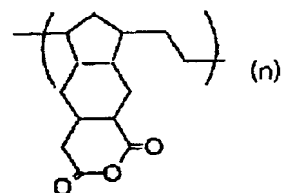
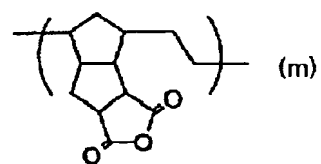
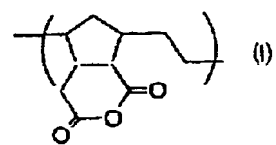
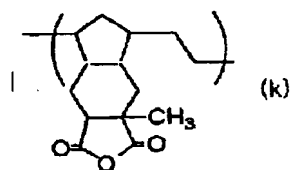
【0029】

【化4】



【 0 0 3 0 】

【 化 5 】



【0031】所定時間反応後、得られた本発明の樹脂と未反応の単量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留等の精製処理を行なうのが好ましい。この様にして得られた本発明の樹脂は、屈折率検知器をつけたゲル浸透クロマトグラフィにより、保持時間を分子量既知のポリスチレンを対照として測定し、重量平均分子量を求める。

【0032】本発明における樹脂中、一般式(1)又は(II)で表される繰返し単位の含有量は、全単量体の繰返し単位中10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。また、本発明における樹脂中、酸分解性基を含有する場合、酸分解性基含有繰返し単位の含有量は、全単量体の繰返し単位中10~90モル%が好ましく、より好ましくは15~85モル%、更に好ましくは20~80モル%である。

【0033】本発明の樹脂の性能を向上させる目的で、同樹脂の220nm以下の透明性及び耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の開環重合性モノマーを共重合させても良い。これら、他の開環重合性モノマーの例としては、以下に示す環状オレフィン類が挙げられ、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン及びシクロドデセンの様な単環状オレフィン系化合物、1,5-シクロオクタジエン、シクロペンタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、1-クロロ-1,5-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、が、

【0034】また、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン2,3-ジカルボン酸ジメチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸t-ブチル、5-ノルボルネン2,3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2-ニトリル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジメチル-5-ノルボルネン2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン2,3-ジカルボン酸イミド、N-t-ブチル-5-ノルボルネン2,3-ジカルボン酸イミド、5-クロロ-2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(無水ハイミック酸)、2-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、1,4,5,8-ジメタノ1,2,3,4,4a,5,8-オクタヒドロナフタリン2,3ジカルボン酸無水物、ノルボルナジエン、5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、5-カルボキシメチルビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、5-カルボキシルビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、が、

【0035】さらに、5-カルボキシt-ブチルビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、5-メチル-5-カルボキシt-ブチルビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{1,1'},1^{2,2'}]-3-ドデセン、8-カルボキシルテトラシクロ[4,4,0,1^{1,1'},1^{2,2'}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシt-ブチルテトラシクロ[4,4,0,1^{1,1'},1^{2,2'}]-3-ドデセン、8-カルボキシアダマンチル-2'-ビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、8-メチル-8-カルボキシペンタシクロ[6,6,1,1^{1,1'},0^{2,2'}]-4'-テトラシクロ[4,4,0,1^{1,1'},1^{2,2'}]-3-ドデセンの様な炭素-炭素2重結合を2個以上有する非共役環状ポリエン系化合物等が挙げられる。上記のような開環重合性モノマーに相当する繰返し単位の樹脂中の含有量としては、全繰返し単位に対して、60モル%以下が好ましく、より好ましくは50モル%以下、更に好ましくは40モル%以下である。

【0036】本発明で用いられる樹脂は、重量平均分子量が1500~100000の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは2000~70000の範囲、特に好ましくは3000~50000の範囲である。分子量が1500未満では耐ドライエッチング耐性、耐熱性、基板との密着性が不十分であり、分子量が10000を越えるとレジスト感度が低下するため好ましくない。また、分散度(Mw/Mn)は好ましくは1.0~6.0、より好ましくは1.0~4.0であり小さいほど耐熱性、画像性能(レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

【0037】本発明において、上記樹脂の感光性組成物(溶媒は除く)中の添加量としては、全固形分に対し50~99.7重量%、好ましくは70~99重量%である。本発明においては、上記本発明における樹脂以外に、必要に応じて、他のポリマーを併用することもでき、この場合の、他のポリマーの好ましい併用範囲は、本発明における樹脂100重量部あたり、70重量部以下、特に好ましくは50重量部以下の範囲である。

【0038】また、本発明における樹脂に酸分解性基を含む場合には、アルカリ可溶性が酸の作用により増大し、分子量が1000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含んでも含まなくてもよいが、樹脂が酸分解性基を含まない場合には、前記低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことが好ましい。即ち、未露光部と露光部でのアルカリに対する溶解速度比を高め、高い解像力を得るためには、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する化合物の添加は有効である。

【0039】次に、本発明のポジ型感光性組成物における(A)成分、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいう)について説明する。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいは紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線またはイオンビーム

により酸を発生するマイクロフォトレジストで公知の光酸発生剤およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0040】これらのうち、本発明において使用されるのに好ましいものは、220nm以下の範囲の波長の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましく、なお、本発明の樹脂との混合物が有機溶剤に十分溶解するものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、もしくは2種以上を混合して用いたり、適当な増感剤と組み合わせて用いてもよい。使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、J. Org. Chem. Vol. 43, NO. 15, 3055 (1978)に記載のトリフェニルスルホニウム塩誘導体及び特願平9-279071号に記載の他のオニウム塩(スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアソニウム塩、アンモニウム塩)を挙げることができる。

【0041】オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(1-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0042】また、特開平3-103854号、特開平3-103856号、特開平4-1210960号に記載のジアソジスルホン類やジアソケツスルホン類、特開昭64-18143号、特開平2-245756号に記載のイミノスルホネート類、特開平2-71270号に記載のジスルホン類も好適に用いることができる。

更に、USP3849137号、特開昭63-26653号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物も用いることができ、また、特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平7-92675号、特開平8-27120号記載の2-オキソシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類及びN-ヒドロキシスクシンイミドスルホネート類、さらにはJ. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 7, No. 3, 423 (1994)に記載のスルホニウム塩なども好適に用いることができ、これらの化合物を単独で、もしくは2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0043】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として、通常0.001~40重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~5重量

%の範囲である。光酸発生剤の添加量が0.001重量%より少ない場合には感度が低くなり、また、添加量が40重量%より多い場合には光吸収が高くなりすぎて、プロファイルの劣化やプロセス(特にベーク)マージンが狭くなるので好ましくない。

【0044】本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて酸分解性溶解阻止化合物、有機塩基性化合物、および現像液に対する溶解性を促進する作用のある化合物を含有させることができる。本発明で使用される低分子の酸分解性溶解阻止化合物としては、220nm以下の波長の光に対する透過性や耐ドライエッチング性、耐熱性を低下させない化合物が好ましい。例えばProc. SPIE, 2724, 355 (1996)や特開平8-15865号、US5310619号、US5372912号に記載されているような酸分解性基を含有するコール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体や、酸分解性基を含有するアビエチン酸誘導体のような脂環族化合物のようなものも、また好ましく用いることができる。

【0045】また、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの波長の光に対する透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1, 2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。本発明において、上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その添加量は感光性組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として、通常1~50重量%の範囲であり、好ましくは3~40重量%、更に好ましくは5~30重量%の範囲である。

【0046】本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進する化合物を含有することができる。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物としては、フェノールよりも塩基性が強い化合物が挙げられるが、なかでも、含窒素塩基性化合物が好ましい。有機塩基性化合物はおもに酸補足剤やレジストの経時安定性、密着性質の向上という目的で添加される。

【0047】例えば、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平7-120929号、特開平9-274312号、特表平7-508840号記載の塩基性化合物が挙げられ、気化したり昇華したりしないものが好適に用いられる。これらの中で1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、N-メチルホルムアミド、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類が特に好適に用いられる。

【0048】また、特開平6-242606号、特開平6-242605号、特開平8-110635号等に記載の塩基性のアンモニウム

塩やスルホニウム塩、またはベタインなどの内部塩も用いることができる。これらのなかで、ピリジニウム *p*-トルエンスルホナート、2, 4, 6-トリメチルピリジニウム *p*-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウム *p*-トルエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムラクトート等が特に好適に用いられる。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上の組み合わせで用いられる。

【0049】含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では、上記含窒素塩基性化合物の添加効果が得られない。一方、10重量部を越えると、感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。

【0050】本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平3-206458号記載のフェノール性水酸基を2個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類または、特開平3-179355号、特開平5-181279号、特開平9-6001号、特開平9-274318号、US5374500号、DE4214363号記載のカルボキシル基を1個以上有する化合物、カルボン酸無水物、特願平9-279071号記載のスルホンアミド化合物やスルホニリミド化合物などの分子量1000以下の低分子化合物等を挙げることができる。

【0051】これらの内、220nmの波長の光に対する透過性を悪化させない溶解促進性化合物が好ましく、例えばステロイド類、ノルステロイド類、テルペノイド類が好ましく、特にアダマンタンカルボン酸、コール酸、ノルコラン酸、アビエチン酸、アガテンジカルボン酸が挙げられる。上記現像液に対する溶解促進性化合物の組成物中の添加量としては、組成物全重量(固形分)に対して30重量部以下が好ましく、より好ましくは20重量部以下である。本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じてさらにハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含有することができる。

【0052】好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類、アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられ、これらの内、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は、基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0053】露光による酸発生率を向上させるため、下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、P

-P' テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノ、アントラキノ、1, 2-ナフトキノ等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの光増感剤は、前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0054】本発明の感光性組成物は塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で、下記界面活性剤を添加することができる。このような界面活性剤の例としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, (新秋田化成(株)製)、フロラードFC430, 431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0055】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常2重量部以下、好ましくは1重量部以下の割合で添加される。これらの界面活性剤は単独で、あるいは複数の組み合わせで添加することもできる。本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じてさらに可塑剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤、消泡剤、等を含有することができる。

【0056】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、通常例えば孔径0.05 μ m~0.2 μ m程度のフィルターで濾過することによって溶液として調製される。ここで使用される溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチルであり、

【0057】また、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で、また複数の混合で用いられる。

溶媒の選択は、前記組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要であり、溶媒に含まれる水分もこれらの性能に影響するため、少ない方が好ましい。さらに、本発明の感光性組成物は、メタル等の金属不純物やクロロイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

【0058】上記した種々の条件を満たして調製された感光性組成物をスピナー、コーター等による適当な塗布手段により、基板上に塗布後、プリベーク（露光前加熱）し、所定のマスクを通して220nm以下の波長の露光光で露光し、PEB（露光後ベーク）を行い現像をすることにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などが挙げられる。

【0059】また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが作り込まれていても良い。さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化処理されていても良い。適当な疎水化処理剤としては、例えば1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）などが挙げられる。基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約0.1μm~10μmの範囲が好ましく、ArF露光の場合は、0.1μm~1.5μm厚が推奨される。

【0060】基板上に塗布されたレジスト膜は、約60~160℃の温度で約30~300秒間プリベークするのが好ましい。プリベークの温度が低く、時間が短かければレジスト膜中の残留溶剤が相対的に多くなり、密着性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にプリベークの温度が高く、時間が長ければ、感光性組成物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので好ましくない。

【0061】プリベーク後のレジスト膜を露光する装置としては、市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F₂エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ましい。露光後のベーク処理は、酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、または酸発生剤などを膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後のベークは、先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60~160℃、好ましくは約90~150℃である。

【0062】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム（TEAH）、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキッド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキッド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキッド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

【0063】更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適当量添加しても使用することができる。これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

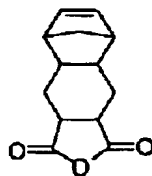
【0064】

【実施例】以下、本発明を、合成例を含めた実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

30 合成例1 モノマーaの合成: 4, 5-シクロヘキセンジカルボン酸無水物とジシクロペンタジエンを通常のDiels-Alder反応(H.L.Holmes 著"Organic Reactions" 第4巻, p60~173(1948年) John Wiley and Sons社発行、参照)によって、処理して下記構造の5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物を合成した。

【0065】

【化6】



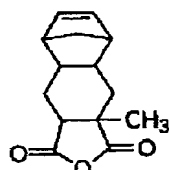
(モノマーaの構造)

【0066】合成例2 モノマーbの合成: 4-メチル-4, 5-シクロヘキセンジカルボン酸無水物とジシクロペンタジエンを合成例1と同様に反応させて、下記構造の5, 8-メタノ-1-メチル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸無水物を合成した。

21

【 0 0 6 7 】

【 化 7 】

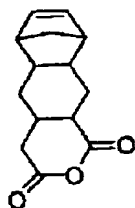


(モノマーbの構造)

【 0 0 6 8 】 合成例 3 モノマーcの合成: (4-カルボキシ-5-シクロヘキセニル) 酢酸無水物とジシクロ 10
ペンタジエンを合成例 1 と同様に反応させて、下記構造
の 2-オキサー-1, 3-ジオキソ-1, 2, 3, 4, 4
a, 5, 8, 8 a, 9, 9 a, 1 0, 1 0 a-ドデカヒ
ドロアントラセンを合成した。

【 0 0 6 9 】

【 化 8 】

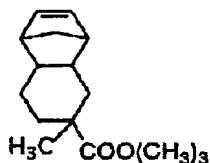


(モノマーcの構造)

【 0 0 7 0 】 合成例 4 モノマーdの合成: シクロペン
タジエンと 4-メチル-4-(t-ブトキシカルボニ
ル)-シクロヘキセンを合成例 1 と同様に反応させて、
下記構造のモノマーdを合成した。

【 0 0 7 1 】

【 化 9 】

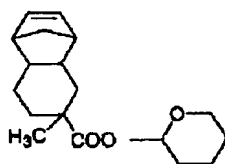


(モノマーdの構造)

【 0 0 7 2 】 合成例 5 モノマーeの合成: シクロペン
タジエンと 4-メチル-4-(テトラヒドロピラニルカ
ルボニル)-シクロヘキセンを合成例 1 と同様に反応さ
せて、下記構造のモノマーeを合成した。

【 0 0 7 3 】

【 化 1 0 】



(モノマーeの構造)

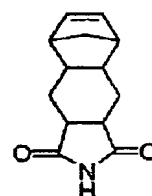
【 0 0 7 4 】 合成例 6 モノマーfの合成
N-ヒドロキシ-5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4
a, 8, 8 a-オクタヒドロナフタレン-2, 3-ジカ 50

22

ルポキシミドとジシクロペンタジエンを通常の Diels-
Alder 反応 (John D. Roberts 編: Organic Syntheses 第 41
巻, p93~95 (1961 年) John Wiley and Sons 社発行、参
照) によって処理して、下記構造のモノマー f を合成し
た。

【 0 0 7 5 】

【 化 1 1 】



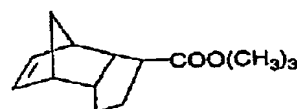
(モノマーfの構造)

【 0 0 7 6 】 合成例 7 モノマーgの合成

Cristol らの方法 (J. Am. Chem. Soc., 81, 655 (1959)) に従
い、ジシクロペンタジエンと 2-カルボトキシシクロ
ペンテンを Diels-Alder 反応によって処理して、下記構
造の 1, 2-ジヒドロ-endo-ジシクロペンタジエン (モノマーg) を合成した。

【 0 0 7 7 】

【 化 1 2 】

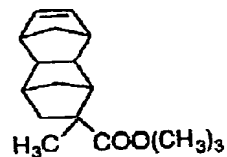


(モノマーgの構造)

【 0 0 7 8 】 合成例 8 共重合性モノマーhの合成
ジシクロペンタジエンとメタクリル酸 t-ブチルを合成
例 1 と同様に反応させて、下記構造の 8-メチル-8-
カルボキシ t-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1
1. 1. 1] -3-ドデセンを合成した。

【 0 0 7 9 】

【 化 1 3 】



(共重合性モノマーhの構造)

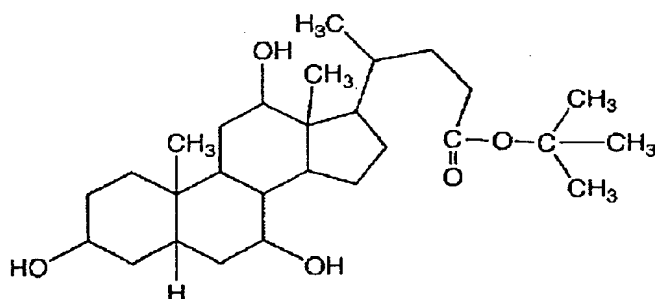
【 0 0 8 0 】 合成例 9 酸分解性低分子化合物 a の合
成

コール酸 1 1 2. 7 g (0. 3 モル) とチオニルクロラ
イド 1 2 0 m l の混合物を 1 時間還流処理した。過剰の
チオニルクロリドを除去し、得られた固体をテトラヒド
ロフラン 1 5 0 m l に溶かし、カリウム-t-ブシトキ
シド 4 0 g (0. 3 5 モル) を徐々に加え、反応混合物
を 6 時間還流処理した後、冷却し、次いで水中に注い
だ。得られた固体を濾過して集め、水洗、除水後、減圧
乾燥した。この精製物を n-ヘキサンで再結晶して、下

記式のコール酸-*t*-ブチルを70%の収率でを得た。

【化14】

【0081】



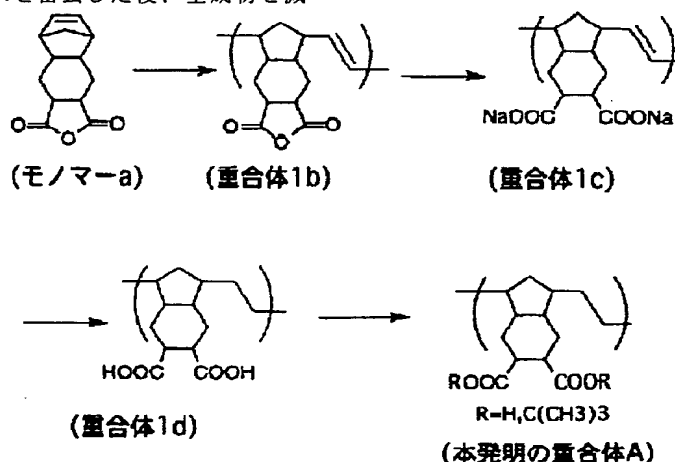
【0082】合成例 10 (本発明の重合体Aの合成)
窒素置換した1L容量のオートクレーブに、上記合成例1で合成したモノマーaを150g、1, 2-ジクロルエタン600ml、100ml当たり0.02モルの六塩化タングステンと0.06モルのアセトアルデヒドジエチルアセタールを含有する1, 2-ジクロルエタン溶液23.3ml (六塩化タングステン4.6ミリモル)を仕込んだ後、この反応系を60℃に加熱した。この反応系に、さらにジエチルアルミニウムクロライドのトルエン溶液(濃度0.1モル/l)27.9ml (溶液中、ジエチルアルミニウムクロライド27.6ミリモル)を加え、攪拌しながら温度を60℃に保持して2時間加熱処理して重合を行ない、室温でさらに18時間重合を継続した。

【0083】上記重合反応で得た重合体を濾別し、1Lの1, 2-ジクロルエタンで洗浄した後、50℃で24時間減圧乾燥し、134gの重合体1b(下記式)を得た。この重合体1bの82gを1Lのフラスコに入れ、40gの水酸化ナトリウムを含む800gの蒸留水を加え、室温で攪拌下、およそ4時間反応を行った。反応終了後、反応系より減圧下で水を留去した後、生成物を減

圧下60℃で乾燥して、水酸化ナトリウム処理物重合体1c(下記式)を得た。この重合体1c11.3gを300mlのフラスコに入れ、約100mlの蒸留水を加え、攪拌しながら1規定の塩酸120mlを加えた。30℃で48時間攪拌処理した後、生成した重合体を濾別し、蒸留水でよく洗浄し、減圧下、50℃で24時間乾燥して塩酸変成物重合体1d(下記式)を得た。上記で得た塩酸変成物重合体1dとチオニルクロライド36mlの混合物を2時間還流処理した後、過剰のチオニルクロライドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン50mlに溶かし、これにカリウム-*t*-ブシトキシド12gを徐々に加え、6時間還流処理した後、冷却し、次いで水中に注いだ。生成した固体を濾別し、水洗後、減圧下で乾燥した。得られた精製物を*n*-ヘキサンで再結晶し、カルボキシル基の89%をCOO(CH₃)₃基に修飾して重合体A(下記式)を得た。この重合体Aのゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は13200であり、分散度は3.9であった。

【0084】

【化15】

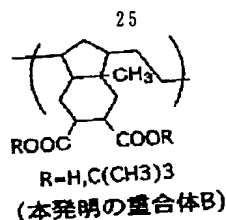


【0085】合成例 11 (本発明の重合体Bの合成)
合成例10のモノマーaをモノマーbに変え、他は合成例10と同様にして合成し、本発明の重合体B(下記式;カルボキシル基の91%がCOO(CH₃)₃基に置換)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィに

よる重量平均分子量は9600であり、分散度は3.3であった。

【0086】

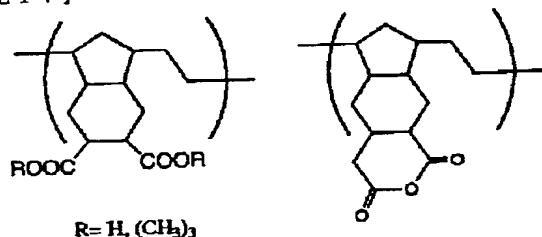
【化16】



【0087】合成例 12 (本発明の重合体Cの合成)
合成例10のモノマーa 70重量部と、合成例3で得たモノマーc 30重量部とを仕込み、他は合成例10と同様にして合成し本発明の重合体C (下記式; カルボキシル基の90%がCOO(CH₃), 基に置換)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は8200であり、分散度は3.3であった。

【0088】

【化17】



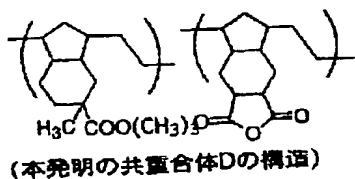
(本発明の重合体C)

【0089】合成例 13 (本発明の共重合体Dの合成)

合成例4で得たモノマーdを85重量部と合成例1で得たモノマーaを15重量部とを、分子量調節剤として1-ヘキセンを用いて、六塩化タングステン-pアルデヒド-トリイソブチルアルミニウムからなる触媒により、1,2-ジクロロエタン中で6時間反応させた。反応終了後、得られた共重合体50重量部をTHF1000重量部に溶解し、Pd/Cの水添触媒1重量部を用いて水素化を行い、触媒を濾別した後、反応液をメタノールに注入し共重合体を析出させた。減圧下、60℃で乾燥し、本発明の共重合体D (下記式)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は6200で、分散度は2.7であった。

【0090】

【化18】



【0091】合成例 14 (本発明の共重合体Eの合成)

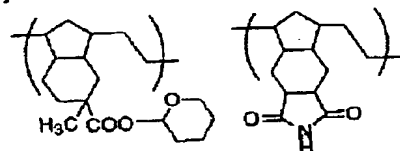
合成例13のモノマーdをモノマーeに変え、モノマー

26

aをモノマーfに変えた他は合成例13と同様にして合成し、本発明の共重合体E (下記式)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は8800であり、分散度は3.3であった。

【0092】

【化19】

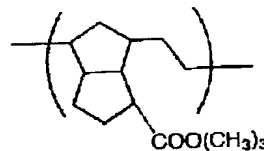


(本発明の重合体Eの構造)

【0093】合成例 15 (本発明の重合体Fの合成)
文献(小林ら; 工業化学雑誌, 70巻, 3号(1967))に記載の開環重合法に従って、窒素置換したドライボックス中で、所定量のWC1, を重合試験管内に取り、これに1mlのトルエンを加え、10倍量に薄めたAlEt₃のトルエン溶液10mlを加え、0℃で10分間熟成した。前記合成例7で合成したモノマーgを3mol/lのトルエン溶液として触媒系に加えて封管した後、0℃で1時間重合した。重合後、内容物をフェニルーβ-ナフチルアミンを少量加えたメタノール溶液に移し、ポリマーを沈殿させ、さらにメタノールで数回洗浄後乾燥した。その後、合成例14と同様に、水素化を行い本発明の重合体F (下記式)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は3600であり、分散度は2.5であった。

【0094】

【化20】



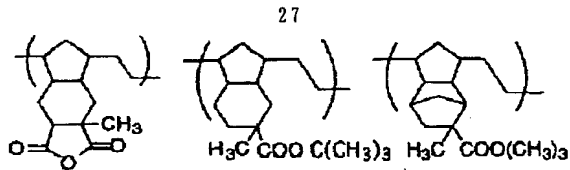
(本発明の重合体Fの構造)

【0095】合成例 16 (本発明の共重合体Gの合成)

前記合成例2で合成したモノマーbを30重量部、前記合成例4で合成したモノマーdを40重量部、前記合成例8で合成したモノマーhを30重量部の割合として、合成例13と同様に処理して重合して、本発明の共重合体G (下記式)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は7700であり、分散度は3.0であった。

【0096】

【化21】

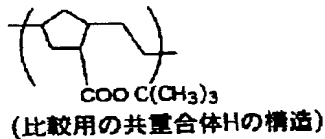


【0097】合成例 17 (比較用の重合体Hの合成)
特開平9-244247号、第4例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体H (下記式) をEP0789

278 号記載の方法に従って合成した。

【0098】

【化22】

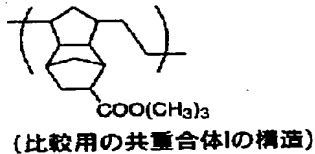


【0099】合成例 18 (比較用の重合体Iの合成)
特開平9-244247号、第1例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体I (下記式) をEP0789

278 号記載の方法に従って合成した。

【0100】

【化23】



【0101】実施例1-7-A (光学濃度の測定)

合成例10~16で得られた重合体A~G、合成例9で得られた酸分解性低分子化合物a、オニウム塩及び溶剤を表1に示す割合で混合し溶解した。これに、トリエチルアミンを固形分中0.1%、フッ素系界面活性剤F177P (大日本インキ(株)製)を固形分中100ppm添加し、溶解して、感光性組成物を調製した。これを、0.1μmのテフロンフィルターで濾過して得た濾液を、スピナーを用いて石英基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、1.00μmのレジスト膜を形成させた。得られた膜のArFエキシマレーザー光(193nm)に対する光学吸収を紫外線分光光度計にて測定した。結果は表2に示すとおりで、いずれのレジストも193nmの光学濃度は0.5以下であり、本発明の樹脂を用いたレジストの光学濃度測定値は比較例1のポリ(ヒドロキシシチレン)による値より小さく、193nm光に対し十分な透過性を有することが判った。

【0102】

【表1】

表-1 ポジ型フォトリソ組成物の処方

	本発明の樹脂 (重合体g)		酸分解性 低分子化合物(g)		光酸発生剤	溶剤(g)
実施例1	A	1.0	---		PAG-1,0.05g	S-1, 4.2
実施例2	B	1.0	---		PAG-1,0.03g	S-1, 4.4
実施例3	C	1.0	---		PAG-2,0.03g	S-1, 4.1
実施例4	D	1.0	---		PAG-1,0.05g	S-1, 4.3
実施例5	E	1.0	---		PAG-2,0.05g	S-1, 4.3
実施例6	F	1.0	---		PAG-1,0.05g	S-1, 4.3
実施例7	G	1.0	a	0.05	PAG-2,0.05g	S-1, 4.3

PAG-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

PAG-2:ジフェニルヨードニウムトリフレート

S-1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0103】

【表2】

表-2 光学濃度測定結果

	193nmの光学濃度(/ μm)
実施例1	0.39
実施例2	0.39
実施例3	0.40
実施例4	0.41
実施例5	0.42
実施例6	0.45
実施例7	0.35
比較例1	1.5以上

【0104】実施例1-7-B (耐ドライエッチング性の測定)

表1における実施例1~7の本発明の感光性組成物を0.1 μm のテフロンフィルターにより濾過した。得られたそれぞれの濾液をスピンコーターを用いてシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥して、0.7 μm のレジスト膜を形成

させた。得られたそれぞれの膜をULVAC 製リアクティブ

イオンエッチング装置(CSE-1110)を用いて、 CF_4/O_2 (8/2) のガスに対するエッチング速度を測定した。この結果を表3に示す。本発明の樹脂を用いたレジストのエッチング速度は、後記する比較例2のポリ(メチルメタクリレート)のものの値より十分小さく、十分な耐ドライエッチング性を有することが明らかになった。

【0105】

【表3】

表-3 耐ドライエッチング速度測定結果

	エッチング速度($\text{\AA}/\text{min.}$)
実施例1	790
実施例2	770
実施例3	780
実施例4	790
実施例5	770
実施例6	730
実施例7	700
比較例2	1250
比較例3	820
比較例4	740

【0106】実施例8 (画像評価)

表1における実施例1~7の本発明の感光性組成物を0.1 μm のテフロンフィルターにより濾過した。得られたそれぞれの濾液をスピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.5 μm のレジスト膜をそれぞれ形成させた。上記それぞれのレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した後、更に2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後乾燥した。

【0107】ここで得られたパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、感度、プロファイル、限界解像力、密着性を調べた。結果を表4に示す。感度は0.30 μm のマスクパターンを再現する露光量で表した。限界解像力は0.30 μm のマスクパターンを再現する露光量での限界解像力をもって定義した。密着性は、0.20 μm のドットパターン30ヶの密着性につき調べ、パターンの剥がれの数を調べた。結果を表4にまとめる。表4から明らかなように、本発明の重合体を用いたレジストは、感度、解像力に優れ、いづれも矩形なプロファイルが形成されていた。またパターンの剥がれが一つもみられず密着性も問題なかった。

50 【0108】

【表 4】

表-4 本発明の樹脂を使用したレジストの画像性能

	感度(mJ/cm ²)	限界解像力(μm)	密着性 (パターン剥がれの数)
実施例1	29	0.26	0
実施例2	33	0.26	0
実施例3	22	0.26	0
実施例4	26	0.25	0
実施例5	21	0.25	0
実施例6	26	0.25	0
実施例7	36	0.22	0
比較例3	78	0.27	2
比較例4	47	0.27	5

【0109】比較例1

実施例1の重合体Aをポリ(ヒドロキシスチレン)分子量8000に置き換えた他は、実施例1と同様にしてレジスト膜を形成した。得られた膜の光学吸収を紫外線分光光度計にて測定したところ、表2に示すように、193nmの光学濃度は1.50以上であった。

比較例2

実施例1の重合体Aをポリ(メチルメタクリレート)分子量12000に置き換えた他は、実施例2と同様にしてレジスト膜を形成し、エッチング速度を測定した。結果は表3にまとめるように1250Å/min.であった。

【0110】比較例3

合成例17で得られた重合体Hを用い、実施例1と同様にしてレジストを調製し、性能を調べた。表4に示すように、本発明の樹脂を含有する実施例1～7に比較して、レジストの感度、解像力、密着性が劣っていた。

比較例4

合成例18で得られた重合体Iを用い実施例1と同様にしてレジストを調製し、性能を調べた。表4に示すように本発明の樹脂を含有する実施例1～7に比較して、レジストの感度、解像力、密着性が劣っていた。

【0111】

【発明の効果】以上において示したことから明らかな様に、本発明の樹脂を用いたポジ型感光性組成物は、特に220nm以下の遠紫外光に対し高い透過性を有し、且つ耐ドライエッチング性が良好である。特にArFエキシマレーザー光を露光光源とする場合、高感度、高解像力、且つ良好なパターンプロファイルを示し、基板との密着性にも優れる。このため半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能であり、この種の分野における技術に貢献するところ極めて大である。